

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2000 - 227**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 07 D 301/32**

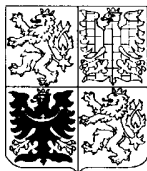
**C 07 D 303/04**

**C 08 G 65/08**

**C 08 G 65/26**

**C 08 G 71/04**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.06.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.07.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97112589**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**  
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/03854**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/05199**

(71) Přihlašovatel:

HUNTSMAN ICI CHEMICALS LLC,  
Wilmington, DE, US;

(72) Původce:

Goegebeur Patrick Margriet Gaston, Zedelgem,  
BE;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,  
170 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob čištění propylenoxidu**

(57) Anotace:

Způsob čištění propylenoxidu krátce před jeho použitím,  
s výhodou v atmosféře inertního plynu, například dusíku.

CZ 2000 - 227 A3

Způsob čištění propylenoxidu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu čištění propylenoxidu.

Dosavadní stav techniky

Způsobů čištění propylenoxidu bylo popsáno mnoho. Patentový spis US 3578568 uvádí metodu oddělování vody, methanolu, acetonu a acetaldehydu z propylenoxidu extrakční destilací s použitím ethylenglykolu, propylenglykolu, monomethyletheru ethylenglykolu nebo monomethyletheru diethylenglykolu jako extrakčních rozpouštědel. Patentový spis US 4692535 uvádí takový způsob čištění propylenoxidu, při kterém se propylenoxid uvádí do styku s aktivním uhlím nebo s attapulgitovým adsorbentem. Obsah poly/propylenoxidu/ se sníží. Při srovnávacích testech se ukazuje, že destilovaný propylenoxid, který obsahuje poly/propylenoxid/ způsobuje sesednutí pěny a že destilovaný propylenoxid, který byl zahříván na teplotu 82 °C v nádrži z uhlíkové oceli po dobu 2 a 7 dní, rovněž způsobuje sesednutí pěny; výše uvedený spis však neuvádí ani jak byly tyto propylenoxidy destilovány, ani jak takto destilované propylenoxidy mohou být použity. Zároveň se uvádí, že cesta, kterou se může předejít sesednutí pěny, je použití propylenoxidu, který byl ve styku s adsorbentem zmíněným výše.

Patentový spis US 3580819 popisuje způsob regenerace propylenoxidu ze surového propylenoxidu, který obsahuje propylen, vodu a výševroucí nečistoty, které obsahují kyslík, a to dvoustupňovým destilačním postupem, po němž následuje kontakt s tekutým vodným selektivním rozpouštědlem propylenoxidu a vydestilování propylenoxidu z rozpouštědla. Výchozí materiál obsahuje pouze 8,1 % hmot. propylenoxidu. Patentové spisy FR 1469339 a US 3398062 popisují čištění surového propylenoxidu, který obsahuje propylenchlorid, vodu, rozpuštěný plyn, acetaldehyd a propionaldehyd, destilací a vedením horního proudu odlučovačem. Výchozí materiál obsahuje

poměrně malé množství propylenoxidu /88 % hmot./ a destilace se vede za poměrně extrémních podmínek s použitím páry. Patentový spis GB 1040783 popisuje způsob výroby polyetherů, při kterém se propylenoxid vede refluxní kolonou do reakční nádoby. Většina propylenoxidu v reakční nádobě se odpařuje a vrací do refluxní kolony, kde kondenzuje a kapalná směs u dna refluxní kolony se vrací do reakční nádoby. Kromě odstraňování netečného plynu se neprovádí žádné čištění propylenoxidu. Patentové spisy US 5160857 a US 5133839 obsahují další příklady popisů extrakční destilace propylenoxidu. V prvním spise je uvedena srovnávací destilace bez extrakčního rozpouštědla. Destilační kolona má poměrně vysoký počet účinných přepážek a množství nečistot v propylenoxidu, který je použit jako výchozí materiál, je ještě poměrně vysoké. I přes komplikované čištění pokrok.

Bylo nalezeno, že se časem kvalita propylenoxidu zhoršuje, což se projevuje v kvalitě polyether-polyolů, které se z něj získávají a v kvalitě polyuretanů, vyráběných z takových polyolů. Zdá se, že skladování a doprava propylenoxidu za normální teploty by mohla negativně působit; skladování nebo doprava je výhodnější při teplotě pokud možno nízké, ale nad teplotou tání propylenoxidu. Dále se zdá, že skladování nebo doprava propylenoxidu, který se setkává s měkkou nebo uhlíkovou ocelí, může mít nepříznivý účinek, zejména když je taková ocel vystavena působení vzduchu, vlhkosti, vody nebo kyslíku; takové skladování je možné tehdy, když je propylenoxid v kontaktu s nerezavějící ocelí nebo s ocelí potaženou vnitřní vrstvou. Poněvadž výrobci používali různé možnosti skladování a dopravy, setkávali se spotřebitelé s komerčním propylenoxidem proměnlivé kvality, přičemž určitá kvalita měla nakonec vliv i na kvalitu vyrobeného produktu. Dosud není zcela známo, které změny způsobují u propylenoxidu zhoršení kvality polyolu a uretanu. Se zřetelem k uvedenému je potřebný takový propylenoxid, který by měl dobrou a stálou kvalitu při používání k výrobě dalších materiálů, zejména polyether-polyolů. Aby se toho dosáhlo, je tedy zapotřebí jednoduchý proces.

S překvapením bylo nalezeno, že i když příčina není zcela známa,

může být kvalita polyolů a polyuretanů značně zlepšena, když se propylenoxid podrobí jednoduché destilaci krátce před upotřebením k výrobě polyolů. Dále bylo s překvapením nalezeno, že kvalita propylenoxidu, který již má vysoký stupeň čistoty, může být zvýšena jednoduchým destilačním postupem.

#### Podstata vynálezu

Vynález se tedy týká způsobu čištění propylenoxidu destilací, jehož podstata spočívá v tom, že se destilace provádí krátce před tím, než se propylenoxid použije a že se používá takový propylenoxid, který byl podroben destilaci krátce před použitím a dále způsobu výroby materiálu z propylenoxidu, který byl podroben destilaci krátce před použitím. Dále se vynález týká způsobu čištění propylenoxidu destilací, přičemž výchozí propylenoxid má s výhodou méně než 0,2 % hmot., výhodněji méně než 0,1 % hmot. a nejvýhodněji méně než 0,05 % hmot. nečistot a že se používá 1 až 10 účinných přepážek.

Destilace se s výhodou provádí v době kratší než 1 týden, výhodněji v době kratší než 4 dny před použitím a nejvýhodněji v době kratší než 2 dny před použitím. Propylenoxid by se měl použít ihned po destilaci.

Propylenoxid používaný k destilaci by měl být takový propylenoxid, který obsahuje malé množství nečistot, zejména jakýkoliv propylenoxid komerčně dostupný. S výhodou obsahuje propylenoxid méně než 0,2 % hmot., výhodněji méně než 0,1 % hmot. a nejvýhodněji méně než 0,05 % hmot. nečistot.

Destilace se může vést jednoduchým odpařením propylenoxidu a jímáním odpařeného propylenoxidu, a s výhodou se realizuje v běžné destilační koloně opatřené na spodu topením nebo vytápěným pláštěm a cívkou a chladičem v blízkosti hlavy kolony, spolu s odtažením inertního plynu, který se dodává společně s propylenoxidem. Aby se zabránilo strhávání kapek proudem par, měla by kolona obsahovat 1 až 10 účinných přepážek a s výhodou 2 až 8 účinných

účinných přepážek. Propylenoxid se dodává z běžné skladovací nádrže pro propylenoxid, a to pod vrstvou inertního plynu u dna destilační kolony, zahřívá se a nechá kondenzovat v chladiči. Z chladiče se propylenoxid ukládá jako kapalina v nádrži pro přechodné uskladnění, pokud se vyčištěný propylenoxid nepoužije pro výrobu nějakého produktu, nebo se uvádí přímo do procesu, kde se má upotřebit. Netečným plynem je s výhodou dusík. Proces destilace se může provádět za atmosférického tlaku nebo za mírně zvýšeného tlaku /0,1 až 0,3 MPa abs./ a za teploty 35 až 60 °C, nebo za tlaku 0,099 až 0,05 MPa abs. a za normální teploty /topení není potom nutné/. První alternativě se dává přednost. Destilační proces může být realizován přetržitě, semikontinuálně a s výhodou kontinuálně. Jiné chemikálie než inertní plyn se k propylenoxidu nepřidávají. Zařízení sloužící k uskladnění a destilaci jsou s výhodou navržena tak, aby se veškerý propylenoxid setkával jen s takovými kovovými povrchy, které jsou z nerezavějící oceli. Kondenzátor je zásobován vodou s normální teplotou jako chladicím prostředkem. S výhodou se neprovádí dodatečné čištění propylenoxidu mezi destilací podle tohoto vynálezu a dalším zpracováním takto vyčištěného propylenoxidu.

U dna destilační destilační kolony se shromažďují nečistoty. Tato zadní frakce se může odstraňovat kontinuálně nebo diskontinuálně. Zadní frakce se může spálit, vyčistit zvlášť, vrátit do skladovací nádrže nebo použít pro takové aplikace, kde přítomnost těchto nečistot nepřekáží nebo jen málo, jako je výroba glykolů a glykol-etherů a výroba polyolů užívaných při výrobě tvrdých polyuretanových pěn.

Vyčištěný propylenoxid se může používat pro jakoukoliv aplikaci propylenoxidu, která je známa, zejména pro přípravu polymerů a především polyether-polyolů, zejména takových, které mají ekvivalentní hmotnost 500 nebo výše, s výhodou 1000 nebo výše a které obsahují nejméně 10 % hmot., s výhodou nejméně 25 % hmot. a nejvýhodněji 50 % hmot. oxypropylenových jednotek.

Jmenované polyether-polyoly jsou odborníkovi známé a právě tak i způsoby jejich výroby. Propylenoxid se dodává v kapalně formě do nádrže pro přechodné uskladnění nebo z kondenzátoru destilační kolony do reaktoru k výrobě polyether-polyolů. Mohou to být homopolymery propylenoxidu a kopolymery propylenoxidu s jinými alkylenoxidy, jako je ethylenoxid a butylenoxidy. Kopolymery mohou být blokové kopolymery, nahodilé kopolymery nebo jejich kombinace. Tento vynález se rovněž týká takových materiálů, zejména takových polyether-polyolů, které se vyrábějí z propylenoxidu čištěného podle vynálezu.

Takové polyether-polyoly se mohou používat k výrobě polyuretanů, například polyuretanových pěn, především pružných pěn a elastomerů. Tento vynález se rovněž týká těchto polyuretanů.

Následující příklady provedení vynálezu ilustrují.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

a/ Byl použit komerční propylenoxid, který byl dopravován asi 300 m dlouhým potrubím z uhlíkové oceli a který obsahoval nečistoty v množství menším než 0,2 % hmot. Poloviční množství tohoto propylenoxidu bylo destilováno za teploty 50 °C a za atmosférického tlaku, kondenzováno a jímáno /jako inertní plyn byl použit dusík a reaktor s jednou účinnou přepážkou, opatřený pláštěm a cívkou, kondenzátorem v blízkosti hlavy a odtahovacím zařízením na hlavě/.

b/ Nedestilovaný propylenoxid byl přidán k ekvivalentnímu množství polyolu /Arcol 1374, hojně používaný polyol pro výrobu pružných polyuretanových pěn, dodávaný firmou Arco/. Potom byl propylenoxid odstraněn z polyolu vakuovou destilací, dokud v polyolu nezůstalo méně než 50 ppm propylenoxidu.

c/ Stupeň b/ byl opakován s čerstvým polyolem Arcol 1374 a propylenoxidem destilovaným ve stupni a/, který byl použit 1 den po destilaci.

Pružné pěny byly vyráběny stejně, a to s použitím polyolu Arcol 1374, jednak reakcí s nedestilovaným propylenoxidem /kód TAU/, jednak reakcí s destilovaným propylenoxidem /kód TAD/.

110 hmot. dílů následující polyolové kompozice reagovalo se 75 hmot. díly SUPRASEC 2420, což je polyisokyanátový předpolymer na bázi MDI, dostupný od Imperial Chemical Industries PLC /Suprasec je ochranná známka ICI/. Stupně lb/, lc/ a výroba pružné pěny byly realizovány v průběhu 3 dnů po destilaci propylenoxidu podle stupně a/.

Složení polyolu /ve hmotnostních dílech/:

TAU	90	-
TAD	-	90
Daltocel F 417 <sup>1/</sup>	10	10
voda	3,8	3,8
diethanolamin	0,1	0,1
diethyltoluen-diamin	0,6	0,6
Dabco <sup>TM</sup> R 8020, katalyzátor <sup>2/</sup>	0,3	0,3
Dabco 8154, katalyzátor <sup>2/</sup>	0,4	0,4
Niax <sup>TM</sup> Al, katalyzátor <sup>2/</sup>	0,1	0,1
Tegostab <sup>TM</sup> B R113, smáčedlo <sup>2/</sup>	0,5	0,5

<sup>1/</sup> polyol od ICI, Daltocel je ochranná známka ICI

<sup>2/</sup> komerčně dostupný

Složky byly slity, rozmíchány a ponechány reagovat v otevřené nádobě. U pěn byl stanoven poměr výška/hmotnost /H/W/.

Výsledky jsou tyto:

	H/W	struktura
TAU	147	značně hrubá buněčná struktura
TAD	182	jemná buněčná struktura

## Příklad 2

Byl použit propylenoxid s obsahem nečistot menším než 0,2 % hmot., napuštěný do válce z nerezavějící oceli. Propylenoxid byl umístěn do 12litrového reaktoru z nerezavějící oceli, který byl propláchnut 3x dusíkem, aby se odstranil všechn vzduch. Destilační vývod reaktoru byl otevřen /reaktor neobsahoval frakční kolonu; účinná přepážka byla tudíž jen jedna/ a propylenoxid byl zahřát z normální teploty na teplotu 40 až 45 °C a udržován při této teplotě po dobu 5 h /reaktor byl opatřen vyhřívacím pláštěm s cívkou; jako zahřívací kapalina byla používána voda v cívce/. Ke konci destilace bylo použito malé množství dusíku. Propylenoxid byl jímán na dně kondenzátoru do skleněné nádoby. Množství destilovaného a získaného propylenoxidu bylo asi 14,9 kg /destilace probíhala ve dvou šaržích/.

Příklady lb/ a lc/ byl opakovány s nedestilovaným propylenoxidem ze zmíněného válce a s destilovaným propylenoxidem získaným tak, jak je popsáno výše, který byl uložen po dobu 2 dnů ve skleněných nádobách. Pružné pěny byly vyrobeny tak, jak je popsáno v příkladu 1. Poměr H/W u TAD byl o 18 % vyšší než u TAU.

## Příklad 3

V tomto příkladu byl použit nedestilovaný a destilovaný propylenoxid /po 2 dnech uložení ve skleněné nádobě/ z příkladu 2.

Glycerolem iniciovaný polyoxypropylen-polyol s hodnotou hydroxylového čísla 352 mg KOH/g byl standardním postupem propoxylován a ethoxylován za vzniku polyolu, který měl hydroxylové číslo 28 mg KOH/g a 15,4 % hmot. oxyethylenových skupin /všechny převrácené/. Propoxylace části polyolu s hydroxylovým číslem 352 mg KOH/g byla prováděna s nedestilovaným propylenoxidem, zatímco propoxylace druhé části byla prováděna s destilovaným propylenoxidem.

Z takto získaným polyolů byly vyrobeny pěny jako v příkladu 1. Pružná polyuretanová pěna, k jejíž výrobě byl použit

nedestilovaný propylenoxid, měla hrubou buněčnou strukturu, zápich 11,4 % a poměr H/W 176, zatímco pěna, u které byl použit destilovaný propylenoxid, měla jemnou buněčnou strukturu, poměr H/W 188 a zápich 7 % /všechna měření byla provedena 24 h po výrobě pěny/.

#### Průmyslová využitelnost

Způsobem čištění propylenoxidu podle tohoto vynálezu se jednoduchou operací získává produkt s minimálním obsahem nečistot, což lze výhodně využít při dalším zpracování propylenoxidu, například při výrobě pružných polyuretanových pěn.

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob čištění propylenoxidu destilací, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí krátce před použitím propylenoxidu.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí v době kratší než 1 týden před jeho použitím.
3. Způsob podle nároků 1 až 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí v době kratší než 4 dny před použitím propylenoxidu.
4. Způsob podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí v době kratší než 2 dny před použitím propylenoxidu.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí za tlaku 0,1 až 0,3 MPa a za teploty 35 až 60 °C.
6. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí za normální teploty a za tlaku 0,099 až 0,05 MPa.
7. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že propylenoxid před destilací obsahuje méně než 0,2 % hmot. nečistot.
8. Způsob podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že propylenoxid před destilací obsahuje méně než 0,1 % hmot. nečistot.
9. Způsob podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že propylenoxid před destilací obsahuje méně než 0,05 % hmot. nečistot.

10. Způsob podle nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá 1 až 10 účinných přepážek.
11. Způsob podle nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá 2 až 8 účinných přepážek.
12. Způsob podle nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se k propylenoxidu nepřidávají jiné chemikálie než inertní plyn.
13. Způsob čištění propylenoxidu destilací, v y z n a č u j í c í s e t í m , že propylenoxid před destilací obsahuje méně než 0,2 % hmot. nečistot a že se používá 1 až 10 účinných přepážek.
14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí za tlaku 0,1 až 0,3 MPa a za teploty 35 až 60 °C.
15. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace provádí za normální teploty a za tlaku 0,099 až 0,05 MPa abs.
16. Způsob podle nároku 13 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že propylenoxid před destilací obsahuje méně než 0,1 % hmot. nečistot.
17. Způsob podle nároků 13 až 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že propylenoxid před destilací obsahuje méně než 0,05 % hmot. nečistot.
18. Způsob podle nároků 13 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá 2 až 8 účinných přepážek.
19. Způsob podle nároků 13 až 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se k propylenoxidu nepřidávají jiné chemikálie než inertní plyn.

20. Použití propylenoxidu vyrobeného podle nároků 1 až 19.

21. Použití podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
že se použití týká výroby polymeru.

22. Použití podle nároků 20 až 21, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , že se použití týká výroby polyether-polyolu.

23. Použití podle nároků 20 až 22, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , že se týká výroby polyether-polyolu, který má ekvivalentní  
hmotnost 500 nebo více a obsah oxypropylenu nižší než 10 %  
hmot.

24. Polymer vyrobený s použitím propylenoxidu čištěného způsobem  
podle nároků 1 až 19.

25. Polymer podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
že polymerem je polyether-polyol.

26. Polymer podle nároků 24 až 25, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , že polymerem je polyether-polyol, který má ekvivalentní  
hmotnost 500 nebo více a obsah oxypropylenu nižší než 10 % hmot.

27. Polyurethan vyrobený z polymeru podle nároků 24 až 26.

28. Polyurethan podle nároku 27, že polyurethanem je elastomer  
nebo pružná pěna.